

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-124968

(43)Date of publication of application : 13.05.1997

(51)Int.Cl. C09C 1/36

C09C 1/36

C09D 7/12

C09D133/06

C09D161/08

C09D175/04

(21)Application number : 07-308124

(71)Applicant : ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD

NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 31.10.1995 (72)Inventor : ISHIMURA YASUO

MARUBAYASHI YASUSHI

FUJIMURA TAKESHI

HISAI TSUNETAKA

HASHIGAKI WAKA

TACHIBANA YOSHIKI

(54) TITANIUM DIOXIDE PIGMENT, ITS PRODUCTION AND WATER-BASED COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a water-based coating composition which can give a coating film having high water-resistance by using titanium dioxide surface-treated with a specified organophosphoric ester.

SOLUTION: This titanium dioxide pigment is prepared by surface-treating titanium dioxide particles (B) with an organophosphoric ester (A) represented by the formula (wherein x is O-(R'O)mR; Y and Z, which may be the same or different from each other, are each OH or its salt). An example of component A is polyoxyethylenenonyl phenyl ester phosphate. Component B has a particle diameter of 0.15-0.4 μ m and is treated with 0.1-5wt.%, based on component C, component A. Component B is optionally treated with a (hydr)oxide of Al, Si, Ti or the like before being subjected to the above treatment. A water-based coating composition is obtained by mixing this pigment with a water-based film-forming component.

LEGAL STATUS [Date of request for examination] 25.06.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2950495

[Date of registration] 09.07.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-124968

(43)Date of publication of application : 13.05.1997

(51)Int.Cl. C09C 1/36

C09C 1/36

C09D 7/12

C09D133/06

C09D161/08

C09D175/04

(21)Application number : 07-308124

(71)Applicant : ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD

NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 31.10.1995 (72)Inventor : ISHIMURA YASUO

MARUBAYASHI YASUSHI

FUJIMURA TAKESHI

HISAI TSUNETAKA

HASHIGAKI WAKA

TACHIBANA YOSHIKI

(54) TITANIUM DIOXIDE PIGMENT, ITS PRODUCTION AND WATER-BASED COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a water-based coating composition which can give a coating film having high water-resistance by using titanium dioxide surface-treated with a specified organophosphoric ester.

SOLUTION: This titanium dioxide pigment is prepared by surface-treating titanium dioxide particles (B) with an organophosphoric ester (A) represented by the formula (wherein x is O-(R'O)mR; Y and Z, which may be the same or different from each other, are each OH or its salt). An example of component A is polyoxyethylenenonyl phenyl ester phosphate. Component B has a particle diameter of 0.15-0.4 μ m and is treated with 0.1-5wt.%, based on component C, component A. Component B is optionally treated with a (hydr)oxide of Al, Si, Ti or the like before being subjected to the above treatment. A water-based coating composition is obtained by mixing this pigment with a water-based film-forming component.

LEGAL STATUS [Date of request for examination] 25.06.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2950495

[Date of registration] 09.07.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

[Claim(s)]

[Claim 1] The titanium-dioxide pigment containing the titanium-dioxide particle by which surface preparation was carried out with at least one sort of organophosphate compounds chosen from the organophosphate compound group shown by the following general formula (1).

[Formula 1]



the inside of [general formula (1), and X -- radical O-(R'O) nR -- Y and Z -- radical O-(R'O) nR or Radical OH (however, alkali-metal salts, such as sodium or a potassium, ammonium salt, or an amine salt is included) -- R' shows the alkyl group, the permutation alkyl group, aryl group, or permutation aryl group of 8-24, and, as for R, a carbon number shows the integer of 0-10, respectively, as for ethylene or a propylene radical, and n.]

[Claim 2] The titanium-dioxide pigment according to claim 1 whose mean particle diameter of said titanium-dioxide particle by which surface preparation was carried out is 0.15-0.4 micrometers.

[Claim 3] The titanium-dioxide pigment according to claim 1 or 2 with which said titanium-dioxide particle is processed by said 0.1 - 5% of the weight of organophosphate compound of the weight.

[Claim 4] The titanium-dioxide pigment according to claim 1, 2, or 3 which is at least one sort chosen from the group which said organophosphate compound becomes from a polyoxyethylene nonyl phenyl ether phosphoric acid, a polyoxyethylene dinonylphenyl ether phosphoric acid, the Tori (polyoxyethylene alkyl ether) phosphoric acids, and those salts.

[Claim 5] The titanium-dioxide pigment according to claim 1, 2, 3, or 4 which has the coat of the water oxide of at least one sort of metals chosen from the group which it becomes from aluminum, silicon, titanium, a zirconium, tin, and a cerium beforehand before surface preparation of said titanium-dioxide particle is carried out with said organophosphate compound, or oxide.

[Claim 6] The manufacture approach of a titanium-dioxide pigment including the process which carries out surface preparation of the titanium-dioxide particle with at least one sort of organophosphate compounds chosen from the organophosphate compound group shown by the following general formula (1).

[Formula 2]



the inside of [general formula (1), and X -- radical O-(R'O) nR -- Y and Z -- radical O-(R'O) nR or Radical OH (however, alkali-metal salts, such as sodium or a potassium, ammonium salt, or an

amine salt is included) -- R' shows the alkyl group, the permutation alkyl group, aryl group, or permutation aryl group of 8-24, and, as for R, a carbon number shows the integer of 0-10, respectively, as for ethylene or a propylene radical, and n.]

[Claim 7] The manufacture approach of the titanium-dioxide pigment according to claim 6 which includes further the process which carries out surface preparation of said titanium-dioxide particle beforehand with the water oxide or oxide of at least one sort of metals chosen from the group which consists of aluminum, silicon, titanium, a zirconium, tin, and a cerium.

[Claim 8] The water paint constituent containing the titanium-dioxide pigment containing the titanium-dioxide particle by which surface preparation was carried out with at least one sort of organophosphate compounds chosen from the organophosphate compound group indicated to be a water film plasticity component by the following general formula (1).

[Formula 3]



the inside of [general formula (1), and X -- radical O-(R'O) nR -- Y and Z -- radical O-(R'O) nR or Radical OH (however, alkali-metal salts, such as sodium or a potassium, ammonium salt, or an amine salt is included) -- R' shows the alkyl group, the permutation alkyl group, aryl group, or permutation aryl group of 8-24, and, as for R, a carbon number shows the integer of 0-10, respectively, as for ethylene or a propylene radical, and n.]

[Claim 9] The water paint constituent according to claim 8 which is at least one sort chosen from the group which said water film plasticity component becomes from the mixture and urethane dispersion of an acrylic emulsion, room-temperature-setting mold acrylic resin, polyester resin, and melamine-formaldehyde resin.

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to a pigment and a coating constituent, and the water paint constituent that contains a titanium-dioxide pigment and it especially.

[0002]

[Description of the Prior Art] In painting the external wall surface of a building, the solvent mold coating is mainly used from the former. However, since a solvent vaporizes at the time of film formation, as for a solvent mold coating, it is refraining from an activity from viewpoints, such as environmental protection. Therefore, in the paint fields, such as a building, it replaces with a solvent mold coating and utilization of a water paint is advanced.

[0003] However, although excelled in points, such as environmental protection, compared with the solvent mold coating, since aquosity-ization is in drawing by blending the resin which has a hydrophilic property, a water paint is difficult for a water resisting property to form a good paint film generally. For this reason, the amelioration which can form the paint film excellent in the water resisting property about a water paint is demanded. It is possible to usually adjust the film plasticity component contained in a water paint, i.e., a resinous principle, as a means which raises the water resisting property of the paint film by the water paint. However, according to such a means, although a water resisting property may be able to form a good paint film, paint film appearances, such as other paint film properties, for example, gloss etc., are spoiled in many cases. If it puts in another way, it is difficult to maintain other paint film properties for the water resisting property of a paint film simultaneously with slight height in adjustment of a resinous principle.

[0004] Then, the attempt which gives various properties to a paint film is made recently by improving in the field of a water paint, the components, for example, the various pigment components, other than a film plasticity component. For example, if the titanium-dioxide pigment which carried out surface preparation by organophosphate is used for a water paint, it is shown in JP,4-277566,A that the dispersibility of the titanium-dioxide pigment in a coating increases. However, according to the technique given in the official report concerned, although improvement effects, such as a paint film appearance, are expectable, the water resisting property of a paint film is not improvable.

[0005] The object of this invention is to offer the water paint which can raise the water resisting property of a paint film, without spoiling the appearance property of a paint film. Other objects of this invention are to offer the specific titanium-dioxide pigment for [above-mentioned] a water paint.

[0006]**[Means for Solving the Problem]**

[0007] The titanium-dioxide pigment concerning this invention contains the titanium-dioxide particle by which surface preparation was carried out with at least one sort of organophosphate

compounds chosen from the organophosphate compound group shown by the following general formula (1).

[0008]

[Formula 4]



[0009] X shows radical O-(R'O) nR among a general formula (1), and Y and Z show radical O-(R'O) nR or Radical OH (however, alkali-metal salts, such as sodium or a potassium, ammonium salt, or an amine salt is included) to the list, respectively.

[0010] Moreover, R' shows the alkyl group, the permutation alkyl group, aryl group, or permutation aryl group of 8-24, and, as for R, the carbon number shows the integer of 0-10, respectively, as for ethylene or a propylene radical, and n.

[0011] Here, the mean particle diameter of the titanium-dioxide particle by which surface preparation was carried out is usually 0.15-0.4 micrometers. Moreover, the titanium-dioxide particle is processed by the organophosphate compound shown by 0.1 - 5% of the weight of the general formula (1) of the weight, for example. At least one sort chosen from the group which consists of a polyoxyethylene nonyl phenyl ether phosphoric acid, a polyoxyethylene-dinonylphenyl-ether phosphoric acid, Tori (polyoxyethylene alkyl ether) phosphoric acids, and those salts as the organophosphate compound, for example is mentioned.

[0012] In addition, before surface preparation of the titanium-dioxide particle is carried out for example, with an organophosphate compound, it may have the coat of the water oxide of at least one sort of metals chosen from the group which consists of aluminum, silicon, titanium, a zirconium, tin, and a cerium beforehand, or an oxide.

[0013] The manufacture approach of the titanium-dioxide pigment concerning this invention includes the process which carries out surface treatment of the titanium-dioxide particle with at least one sort of organophosphate compounds chosen from the organophosphate compound group shown by the above-mentioned general formula (1).

[0014] This manufacture approach may include further the process which carries out surface treatment for example, of the titanium-dioxide particle beforehand with the water oxide or oxide of at least one sort of metals chosen from the group which consists of aluminum, silicon, titanium, a zirconium, tin, and a cerium.

[0015] The water paint constituent concerning this invention contains the titanium-dioxide pigment containing a water film plasticity component and the titanium-dioxide particle by which surface preparation was carried out with at least one sort of organophosphate compounds chosen from the organophosphate compound group shown by the above-mentioned general formula (1).

[0016] Here, although especially a water film plasticity component is not limited, it is at least one sort chosen from the group which consists of mixture of an acrylic emulsion, room-temperature-setting mold acrylic resin, polyester resin, and melamine-formaldehyde resin, and urethane dispersion, for example.

[0017]

[Embodiment of the Invention]

Any of what has an anatase mold crystal structure, the things which have a rutile mold crystal structure, or these combination are sufficient as the titanium-dioxide particle used with the titanium-dioxide pigment of titanium-dioxide pigment this invention. The mean particle diameter of such a titanium-dioxide particle has desirable 0.15-0.4 micrometers, and its 0.2-0.3 micrometers are usually more desirable. When mean particle diameter is less than 0.15 micrometers, and when exceeding 0.4 micrometers, obliterating power and tinting strength become inadequate and it deviates from a particle size desirable as a titanium-dioxide pigment for coatings.

[0018] An above-mentioned titanium-dioxide particle can be manufactured by well-known various approaches, for example, a sulfuric-acid method, a chlorine method, etc. Among these, by the sulfuric-acid method, generally, a titanium content ore is exuded with a sulfuric acid, a sulfuric-acid titanium solution is obtained, this sulfuric-acid titanium solution is hydrolyzed and the sludge of a titanium dioxide is obtained. And what carries out temporary quenching of this sludge under existence of a suitable additive, and has the desired crystal structure is obtained, this is ground and classified, and the coat of the water oxide of various metals or an oxide is formed in a front face. If what was obtained by this is ground eventually and it adjusts to a desired particle size, the titanium-dioxide particle made into the object will be obtained.

[0019] On the other hand, by the chlorine method, vapor phase oxidation of halogenation titanium like a titanium tetrachloride is carried out at an elevated temperature, and a rough titanium dioxide is obtained. And this rough titanium dioxide is ground and classified and the coat of the water oxide of various metals or an oxide is formed in a front face. If what was obtained by this is ground eventually and it adjusts to a desired particle size, the titanium-dioxide particle made into the object will be obtained.

[0020] In addition, the above-mentioned titanium-dioxide particle may have at least one sort of coats by a metaled water oxide or metaled oxides, such as aluminum, silicon, titanium, a zirconium, tin, and a cerium. When a titanium-dioxide particle has such a coat, the water resisting property of the paint film formed with the water paint containing the titanium-dioxide pigment of this invention can be raised more.

[0021] The titanium-dioxide pigment of this invention processes an above-mentioned titanium-dioxide particle with a specific organophosphate compound. Here, processing of a titanium-dioxide particle with an organophosphate compound means making the front face of a titanium-dioxide particle adhere, support or cover an organophosphate compound.

[0022] The organophosphate compound used by this invention is shown by the following general formula (1).

[0023]

[Formula 5]



[0024] X is a radical shown by $\text{O}-(\text{R}'\text{O})_n\text{R}$ among a general formula (1). Moreover, Y and Z are radicals (however, alkali-metal salts, such as sodium or a potassium, ammonium salt, or an amine salt is included) shown by the radical shown by $\text{O}-(\text{R}'\text{O})_n\text{R}$, or OH. In such X, Y, and Z, the carbon number of R is the alkyl group, the permutation alkyl group, aryl group, or permutation aryl group of 8-24. Moreover, R' is ethylene or a propylene radical. Furthermore, n is the integer of 0-10. In addition, X, Y, and Z may have any two or the same all, and all may differ mutually.

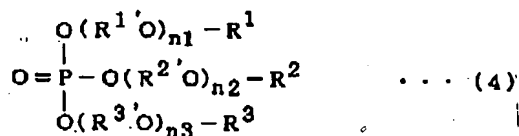
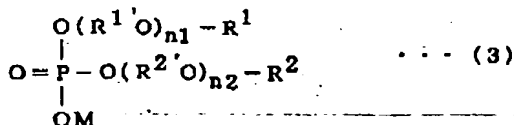
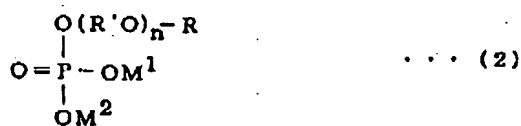
[0025] In addition, in a general formula (1), although the dispersibility in the inside of a water paint increases since the hydrophobicity of a titanium-dioxide pigment becomes small when the carbon number of R is less than eight, or when n exceeds 10, the water resisting property of the paint film by the water paint concerned becomes imperfection. On the other hand, when the carbon number of R exceeds 24, the hydrophobicity of a titanium-dioxide pigment becomes large and the dispersibility in the inside of a water paint falls. For this reason, the water paint containing such a titanium-dioxide pigment has a paint film appearance, for example, a possibility that the gloss of a paint film may fall. If the above is arranged, since the carbon number of R and the range of n are specified as mentioned above, in this invention, the dispersibility of the titanium-dioxide pigment in a water paint is maintained good, the water paint concerned can form a paint film with good appearances, such as gloss, and the water paint concerned can form a waterproof high paint film simultaneously.

[0026] Among such organophosphate compounds, if a basis is carried out, the desirable thing shown by following general formula (2) - (5) is mentioned, for example.

[0027] In addition, the inside of general formula (2) - (5), R1, and R2 And R3 It may be the same as that of above-mentioned R, and may be mutually the same, and you may differ mutually. Moreover, R1', R2', and R3' may be the same as that of above-mentioned R', may be mutually the same, and may differ from each other mutually. Furthermore, M1 And M2 It may be the same as that of above-mentioned M, and may be mutually the same, and you may differ mutually. Furthermore, n1, n2, and n3 may be the same as that of above-mentioned n, they may be mutually the same, and may differ mutually.

[0028]

[Formula 6]



[0029] Such a general formula (2) as an example of the organophosphate compound shown by - (5) As what is shown by (2), a polyoxyethylene nonyl phenyl ether phosphoric acid and its sodium salt, or potassium salt, In a list, a polyoxyethylene-dinonylphenyl-ether phosphoric acid and its sodium salt As what is shown by (3), a JI (polyoxyethylene nonylphenyl ether) phosphoric acid and its sodium salt A tree 2-ethylhexyl) phosphoric acid is mentioned as what is shown by (4), respectively as that the Tori (polyoxyethylene nonylphenyl ether) phosphoric acid and its sodium salt are indicated to be by (5). Among these, a polyoxyethylene nonyl phenyl ether phosphoric acid, a polyoxyethylene-dinonylphenyl-ether phosphoric acid, the Tori (polyoxyethylene alkyl ether) phosphoric acids, and especially these sodium salt are desirable at the point that the good paint film of gloss is obtained, and the point which can form the paint film which blistering by water cannot produce easily.

[0030] In addition, in this invention, two or more sorts of various above-mentioned organophosphate compounds may be used together.

[0031] a titanium-dioxide particle above-mentioned with the titanium-dioxide pigment of this invention -- the weight -- it is preferably processed in general by 0.3 - 2% of the weight of the above-mentioned organophosphate compound 0.1 to 5% of the weight. When the amount of the organophosphate compound used is less than 0.1 % of the weight, the target effectiveness is not fully attained for this invention. On the contrary, if it exceeds 5 % of the weight, effectiveness will not fully be attained -- there is a possibility of spoiling the appearance of a paint film.

[0032] Next, the manufacture approach of an above-mentioned titanium-dioxide pigment is explained. First, a titanium-dioxide particle is prepared. Surface treatment is carried out to this titanium-dioxide particle using a metaled water oxide or metaled oxides, such as

aluminum, silicon, titanium, a zirconium, tin, and a cerium, by request. It can neutralize, after being able to adopt the various well-known approaches usually performed as the surface treatment approach by such a water oxide or an oxide, for example, adding the water-soluble compound of an above-mentioned metal in the aqueous slurry of a titanium dioxide, and the water oxide of an above-mentioned metal can be settled on the particle front face of a titanium dioxide, and the approach of filtering and drying after that can be adopted.

[0033] Next, a titanium-dioxide particle is processed with an above-mentioned organophosphate compound. Thereby, the titanium-dioxide pigment of this invention made into the object is obtained. The approach of mixing the dry titanium-dioxide particle and an organophosphate compound as an art, the method of spraying an organophosphate compound on a titanium-dioxide particle, the approach immersed in a titanium-dioxide particle into an organophosphate compound, the approach using a fluid energy grinder, etc. are mentioned. In addition, when the approach of mixing a titanium-dioxide particle and an organophosphate compound is adopted, as mixed equipment, a Henschel mixer, a V shaped rotary mixer, a screw conveyor, and a paddle type mixer can be used, for example. Moreover, when using a fluid energy grinder, the compressed air and heating steam can be used as a fluid.

[0034] The water paint constituent of water paint constituent this invention contains a water film plasticity component and a water above-mentioned titanium-dioxide pigment as an indispensable component.

[0035] The water film plasticity component used by this invention is the so-called resinous principle, and if used in the field of the water paint, it can use various things, without being limited especially. Specifically, mixture, urethane dispersion, etc. of room-temperature-setting mold acrylic resin, such as an acrylic emulsion and an acid-epoxy system, polyester resin, and melamine-formaldehyde resin are mentioned. Among these, the room-temperature-setting mold acrylic resin emulsion and urethane dispersion of an acid-epoxy system are desirable at the point which can form a waterproof high paint film more.

[0036] In addition, as for an above-mentioned film plasticity component, two or more sorts may be used together.

[0037] In the water paint constituent of this invention, the amount of the above-mentioned titanium-dioxide pigment used may usually be set more as arbitration like an activity eye of a water paint constituent. Namely, when forming a thin film-like paint film using a water paint constituent In order to give sufficient concealment nature by the titanium-dioxide pigment to a paint film, when it is necessary to set up many amount of the titanium-dioxide pigment used and forms a thick-film-like paint film in reverse with a water paint constituent Since the amount of the titanium-dioxide pigment used can form the high paint film of concealment nature at least, the amount of the titanium-dioxide pigment used can be set up few. In addition, the amount of the titanium-dioxide pigment used is usually set as the range of the 1 weight section - 500 weight section to the above-mentioned film plasticity component 100 weight

section.

[0038] Components other than an above-mentioned indispensable component may be contained in the water paint constituent of this invention. As other components, luminosity agents, such as extenders, such as color pigments, such as ferrous oxide and a copper phthalocyanine blue, a calcium carbonate, and a barium sulfate, aluminum powder, and a mica flake, etc. are mentioned. Moreover, the water paint constituent may contain various additives usually used, such as a thickener, a defoaming agent, a plasticizer, and a film formation assistant.

[0039] The water paint constituent of this invention contains the titanium-dioxide pigment processed with the specific organophosphate compound as mentioned above. For this reason, even if a thing special as a film plasticity component is not used for this water paint constituent, the dispersibility of a titanium-dioxide pigment is good and appearances, such as gloss, can form a good paint film. Moreover, this paint film has a good water resisting property by operation of an above-mentioned phosphoric ester compound.

[0040]

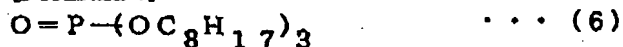
[Example]

The following organophosphate compound was processed to the rutile-titanium-dioxide (it contains 2.5% of the weight by setting aluminium compound to aluminum 2O3 0.6% of the weight, using zirconium compound as ZrO2) particle whose mean particle diameter manufactured by the example 1-3 (manufacture of titanium-dioxide pigment) chlorine method is 0.25 micrometers. The dry type approach was adopted as an art. That is, the titanium-dioxide particle and the organophosphate compound were mixed using the Henschel mixer, keeping temperature at 170 degrees C using steam. In addition, the amount of the organophosphate compound used was set to 1% of the weight of the weight of a titanium-dioxide particle.

[0041] (Example 1) The organophosphate compound shown by the following formula (6).

[0042]

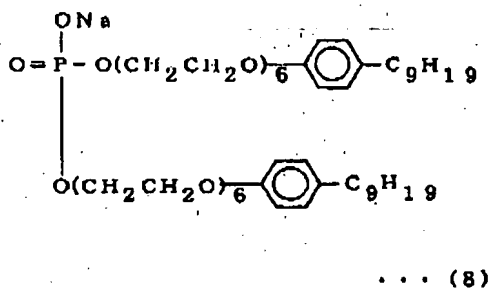
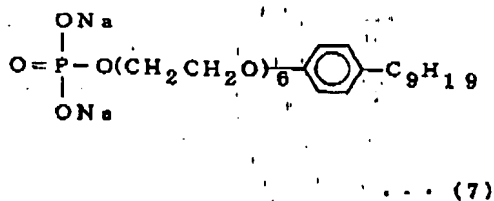
[Formula 7]



[0043] (Example 2) 50:50 mixture with the organophosphate compound shown by the organophosphate compound shown by the following formula (7), and the following formula (8).

[0044]

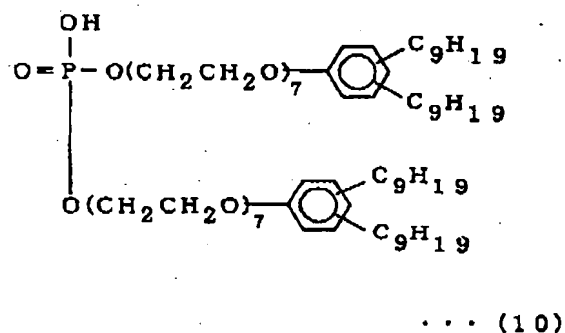
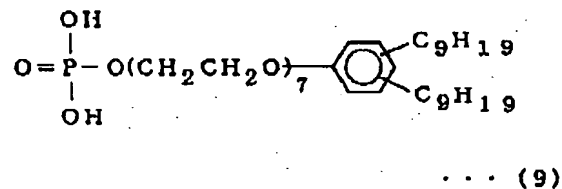
[Formula 8]



[0045] (Example 3) 10:90 mixture with the organophosphate compound shown by the organophosphate compound shown by the following formula (9), and the following formula (10).

[0046]

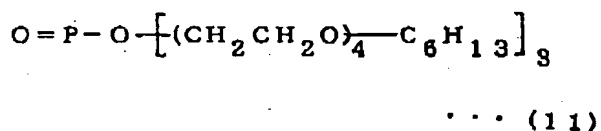
[Formula 9]



[0047] Except for the point using what is shown by the following formula (11) as an example of comparison 1 (manufacture of titanium-dioxide pigment) organophosphate compound, the titanium-dioxide pigment was obtained like examples 1-3.

[0048]

[Formula 10]



[0049] The titanium-dioxide pigment 250 weight section obtained in the example 4 (preparation of a water paint constituent) example 2, The dispersant (SMA1440H by elf Atochem NOSUAMERIKA-incorporated company) 30-weight section, The ion-exchange-water 50 weight section, the aqueous ammonia (concentration = 25%) 1 weight section, The defoaming agent (Sannopuko SN-Defoamer 315) 1 weight section, the ethylene glycol 10 weight section, and 3% of hydroxyethyl cellulose water-solution 5 weight section were blended, SANDOGURAINDOMIRU was used, it mixed and distributed and the pigment paste was prepared.

[0050] The acrylic emulsion (ply marl AC-61 made from Rome and HASU) 600 weight section, the TEKISA Norian 20 weight section, and the 3% hydroxyethyl cellulose water-solution 10 weight section were mixed to the obtained pigment paste, and the water paint constituent was obtained.

[0051] Except for the point using what was obtained in the example 3 as an example 5 (preparation of water paint constituent) titanium-dioxide pigment, the water paint constituent was obtained like the example 4.

[0052] Except for the point using that to which processing with an organophosphate compound is not carried out as an example of comparison 2 (preparation of water paint constituent) titanium-dioxide pigment, the water paint constituent was obtained like the example 4.

[0053] The butyl-cellosolve 60 weight section was taught to the reaction container equipped with example 6 (preparation of a water paint constituent) (process 1) thermoregulator, an anchor mold stirrer, a reflux condenser, a thermometer, nitrogen installation tubing, and a dropping funnel, and temperature up was carried out to 125 degrees C. The mixture of the following presentation is gradually dropped at this, and was made to react to it over 3 hours, and it maintained for 30 minutes at 125 degrees C after dropping termination. Then, the mixture of the t-butylperoxy-2-ethylhexanoate 1 weight section and the butyl-cellosolve 10 weight section was dropped over 30 minutes, and it reacted to 125 degrees C by maintaining for 1 hour.

[0054] (Presentation of mixture)

Styrene 30 weight sections ethyl acrylate Ten weight sections butyl acrylate 18 weight sections methyl methacrylate 35 weight sections methacrylic acid Seven weight sections t-butylperoxy-2-ethylhexanoate Four weight sections [0055] The aqueous ammonia 6 weight section and the ion-exchange-water 69 weight section were added to the resultant 25% after reaction termination, and the carboxyl group content copolymer-resin water-solution 250 weight section was obtained. Nonvolatile matter concentration was [the average molecular

weight of this copolymer-resin water solution] the solution of 45 mgKOH/g with the transparent acid number in 15,000 and solid content conversion 40% of the weight.

[0056] (Process 2) The ion-exchange-water 80 weight section and the Nonion system emulsifier (emulgen 950 by Kao Corp.) 2 weight section were added to the reaction container equipped with a thermoregulator, an anchor mold stirrer, a reflux condenser, a thermometer, and nitrogen installation tubing, and it warmed at 70 degrees C. And what dissolved 5 % of the weight and the potassium persulfate 0.5 weight section of the emulsified liquid which consists of mixture which has the presentation following in this condition in the ion-exchange-water 4 weight section was added.

[0057] (Presentation of mixture)

Styrene 30 weight sections butyl acrylate 27 weight sections 2-ethylhexyl acrylate 15 weight sections methyl methacrylate 20 weight sections acrylic acid Three weight sections glycidyl methacrylate Five weight sections n-dodecyl mercaptan 0.5 weight sections emulsifier (emulgen 950) Two weight sections ion exchange water 14 weight sections [0058] Next, the remainder of above-mentioned emulsified liquid is dropped, and was made to react using a dropping funnel, and the conclusion reaction of 0.5 hours was performed. After cooling, when the aqueous ammonia (concentration = 25%) 2 weight section was added to this, 50% of the weight, pH was acquired for 8.5 and weight per epoxy equivalent, and the copolymer-resin water dispersing element of 50,000 was obtained [concentration] for 2840 and weight average molecular weight.

[0059] (Process 3) The titanium-dioxide pigment 240 weight section and ion exchange water which were obtained in the copolymer-resin water-solution 250 weight section obtained at the process 1, the ethylene glycol 10 weight section, the ion-exchange-water 50 weight section, the aqueous ammonia (concentration = 25%) 1 weight section, the defoaming agent (Sannopuko SN-Defoamer 315) 2 weight section, and the example 1 were blended, SANDOGURAINDOMIRU was used, it mixed and distributed and the pigment paste whose nonvolatile matter concentration is 61 % of the weight was prepared.

[0060] The resin water dispersing element 553 weight section, the TEKISA Norian 20 weight section, and 3% of hydroxyethyl cellulose water-solution 10 weight section which were obtained by the obtained pigment paste at the process 2 were mixed, and the water paint constituent was prepared. The pigment weight concentration (PWC) of this coating was 44 % of the weight.

[0061] Except for the point using what was obtained in the example 2 as an example 7 (preparation of water paint constituent) titanium-dioxide pigment, the water paint constituent was prepared like the example 6.

[0062] Except for the point using what was obtained in the example 1 of a comparison as an example of comparison 3 (preparation of water paint constituent) titanium-dioxide pigment, the water paint constituent was prepared like the example 6.

[0063] Except for the point using that to which processing with an organophosphate compound

is not carried out as an example of comparison 4 (preparation of water paint constituent) titanium-dioxide pigment, the water paint constituent was prepared like the example 6.

[0064] The reaction container which has example 8 (preparation of a water paint constituent) heating apparatus, a stirrer, nitrogen installation tubing, and a fractionating tower was prepared, the palm oil 155 weight section, the trimethylol propane 249 weight section, and the dibutyltin oxide 1.7 weight section were taught to this, heating was started under desiccation nitrogen, and the raw material was dissolved. And to 210-degrees C, temperature up was carried out gradually, and the ester interchange was carried out and it cooled. Next, the isophthalic acid 289 weight section, the adipic acid 64 weight section, and the neopentyl glycol 52 weight section were added, temperature up was gradually carried out to 220 degrees C, and the dehydration esterification reaction was carried out. It cools to 150 degrees C and the trimellitic anhydride 40 weight section is added, and it was made to react further, after carrying out dehydration esterification until the resin acid number is set to 10 until the resin acid number was set to 40. Furthermore, cooled to 140 degrees C, added epsilon-caprolactone, it was made to react for 1 hour, and the reaction was terminated.

[0065] In this way, the aromatic hydrocarbon solvent (Solvesso #150 by Esso chemistry incorporated company) 75 weight section and the butyl-cellosolve 75 weight section were added to the obtained polyester resin, and resin solid content obtained 84% of the weight of the polyester resin varnish. For the hydroxyl value, 135 and the acid number were [35 and the number average molecular weight of the obtained polyester resin] 2,910 (polystyrene conversion).

[0066] Next, the ion-exchange water 105.3 weight section was added to what added the dimethylethanolamine 4.7 weight section (1.0Eq of a carboxyl group total amount) to the obtained polyester resin varnish 100 weight section, and was mixed, and the aqueosity polyester resin varnish was obtained. This aqueosity polyester resin varnish showed water-dispersion [good], and solid content was 40 % of the weight.

[0067] The titanium-dioxide pigment 280 weight section obtained in the obtained aqueosity polyester resin varnish 250 weight section, the ion-exchange water 50 weight section, the defoaming agent (Sannopuko SN-Defoamer 315) 2 weight section, and the example 2 was blended, SANDOGURAINDOMIRU was used, it mixed and distributed and the pigment paste was prepared.

[0068] The aqueosity polyester resin varnish 100 weight section and the melamine-formaldehyde resin (Cymel 303 made from Mitsui SAITEKKU: solid content =100 % of the weight) 60 weight section which were obtained previously were blended with this pigment paste, and the solid content weight ratio was set as it at 70/30. Furthermore, the defoaming agent (Sannopuko SN-Defoamer 315) 2 weight section and the p-toluenesulfonic acid 3.7 weight section as a catalyst were added, and PWC obtained 58% of the weight of the water paint constituent.

[0069] Except for the point using that to which processing with an organophosphate compound is not carried out as an example of comparison 5 (preparation of water paint constituent) titanium-dioxide pigment, the water paint constituent was prepared like the example 8.

[0070] The titanium-dioxide pigment 240 weight section obtained in the example 9 (preparation of a water paint constituent) example 2, The dispersant (SMA1440H by elf Atochem NOSUAMERIKA incorporated company) 25 weight section, The polyurethane resin (neo RETTSU R-960 by Zeneka Co.) 200 weight section, The ion-exchange water 50 weight section, the aqueous ammonia (concentration = 25%) 1 weight section, The defoaming agent (Sannopuko SN-Defoamer 315) 1 weight section and 3% of hydroxyethyl cellulose water-solution 5 weight section were blended, it mixed using SANDOGURAINDOMIRU, and the pigment paste was prepared dispersedly.

[0071] The polyurethane resin (neo RETTSU R-960 by Zeneka Co.) 530 weight section, the TEKISA Norian 10 weight section, 3% of hydroxyethyl cellulose water-solution 10 weight section, and the water 34 weight section were mixed to the obtained pigment paste, and PWC obtained 52% of the weight of the water paint constituent.

[0072] Except for the point using that to which processing with an organophosphate compound is not carried out as an example of comparison 6 (preparation of water paint constituent) titanium-dioxide pigment, the water paint constituent was prepared like the example 9.

[0073] The paint film was formed using the water paint constituent obtained in the assessment examples 4-9 and the examples 2-6 of a comparison, and the gloss and warm water-proof nature of the paint film were investigated. A paint film is a glass plato (10cm long) which specifies a water paint constituent to JIS 3202. RA 150-micrometer film applicator is used and applied on 0.2cm in 15cm wide and thickness. It formed by making it dry with a hot blast type dryer for 20 minutes for seven days a room temperature at desiccation (examples 4, 5, 6, 7, and 9 and examples 2, 3, 4, and 6 of a comparison), or 140 degrees C, and creating a test piece (an example 8 and example 5 of a comparison). The test method is as follows. A result is shown in a table 1.

[0074] (Gloss) JIS K The case of 60 degrees and 20 degrees was measured with the specular gloss of 7.6 of 5400.

[0075] (Warm water-proof nature) Blistering of the paint film after being immersed in 40-degree C deionized water and drying [24-hour] a test piece at ejection and a room temperature for 24 hours, and 60-degrece gloss retention were evaluated. The criteria of assessment are as follows.

[0076] Blistering O: There is no blistering.

O : it is dotted with small blistering.

** : Small blistering is in the whole surface.

x : There is big blistering.

[0077] Gloss-retention O: More than 70%

** : Less than [more than 30%70%].

x : Less than [30%].

In addition, gloss retention (%) is the value computed by $x(60\text{-degree gloss value before the } 60\text{-degree gloss value / immersion after immersion}) 100$.

[0078]

[A table 1]

表 1

		光 沢		耐 水 性	
		60度	20度	フクレ	光沢保持率
実 施 例	4	81	36	○	○
	5	78	35	○	○
	6	90	60	○	○
	7	85	68	⊙	○
	8	90	70	○	○
	9	71	32	⊙	○
	2	70	26	△	×
	3	77	46	△	×
	4	75	45	×	×
比 較 例	5	90	80	△	×
	6	69	16	○	△

[0079]

[Effect of the Invention] Since a titanium-dioxide particle is processed with a specific organophosphate compound and it is obtained, if the titanium-dioxide pigment concerning this invention is used for a water paint, it can raise the water resisting property of a paint film, without spoiling the appearance property of a paint film.

[0080] Moreover, according to the manufacture approach of the titanium-dioxide pigment concerning this invention, when used for a water paint, the titanium-dioxide pigment which can raise the water resisting property of a paint film can be manufactured, without spoiling the appearance property of a paint film.

[0081] Furthermore, since the water paint constituent concerning this invention contains the above-mentioned titanium-dioxide pigment, appearance properties, such as gloss, are good and, moreover, can form a paint film with a high water resisting property.

[Field of the Invention] This invention relates to a pigment and a coating constituent, and the water paint constituent that contains a titanium dioxide pigment and it especially.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-124968

(43) 公開日 平成9年(1997)5月13日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 C 1/36	PAW		C 0 9 C 1/36	PAW
	PAV			PAV
C 0 9 D 7/12	PSK		C 0 9 D 7/12	PSK
133/06	PGB		133/06	PGB
161/08	PHG		161/08	PHG
審査請求 有 請求項の数 9 F D (全 10 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平7-308124	(71) 出願人	000000354 石原産業株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号
(22) 出願日	平成7年(1995)10月31日	(71) 出願人	000230054 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号
		(72) 発明者	石村 安雄 三重県鈴鹿市白子町1935番地 ラウムズ白子711号
		(72) 発明者	丸林 裕史 三重県桑名市中央町5丁目38 グランドメゾン桑名1の308
		(74) 代理人	弁理士 市川 恒彦
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 二酸化チタン顔料、二酸化チタン顔料の製造方法および水性塗料組成物

(57) 【要約】

【課題】 水性塗料について、塗膜の外観特性を損なうことなく、塗膜の耐水性を高めることができるようにする。

【解決手段】 水性塗料に含有させる二酸化チタン顔料*



* が、下記の一般式(1)で示される有機リン酸エステル化合物群から選択される少なくとも1種の有機リン酸エステル化合物により表面処理されたものである。

【化1】

【一般式(1)中、

Xは、基O-(R' O)_nRを、

YおよびZは、基O-(R' O)_nRまたは基OH(但し、ナトリウムもしくはカリウムなどのアルカリ金属塩、アンモニウム塩またはアミン塩を含む)を、

Rは、炭素数が8~24のアルキル基、置換アルキル基、アリール基または置換アリール基を、

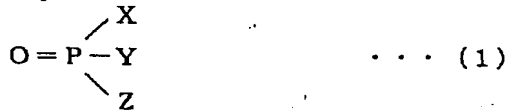
R' は、エチレン基またはプロピレン基を、および

nは、0~10の整数をそれぞれ示す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の一般式(1)で示される有機リン酸エステル化合物群から選択された少なくとも1種の有機リン酸エステル化合物により表面処理された二酸化チタン粒子を含む、二酸化チタン顔料。

【化1】



【一般式(1)中、Xは、基 $\text{O}-(\text{R}')_n\text{R}$ を、YおよびZは、基 $\text{O}-(\text{R}')_n\text{R}$ または基 OH (但し、ナトリウムもしくはカリウムなどのアルカリ金属塩、アンモニウム塩またはアミン塩を含む)を、Rは、炭素数が8~24のアルキル基、置換アルキル基、アリール基または置換アリール基を、R'は、エチレン基またはプロピレン基を、およびnは、0~10の整数をそれぞれ示す。】

【請求項2】 表面処理された前記二酸化チタン粒子の平均粒子径が0.15~0.4 μm である、請求項1に記載の二酸化チタン顔料。

【請求項3】 前記二酸化チタン粒子が、その重量の0.1~5重量%の前記有機リン酸エステル化合物により処理されている、請求項1または2に記載の二酸化チタン顔料。

【請求項4】 前記有機リン酸エステル化合物が、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンジノニルフェニルエーテルリン酸、トリ(ポリオキシエチレンアルキルエーテル)リン酸およびそれらの塩からなる群から選択された少なくとも1種である、請求項1、2または3に記載の二酸化チタン顔料。

【請求項5】 前記二酸化チタン粒子が、前記有機リン酸エステル化合物により表面処理される前に予めアルミニウム、ケイ素、チタニウム、ジルコニウム、スズ、セリウムからなる群から選択された少なくとも1種の金属の含水酸化物または酸化物の被膜を有している、請求項1、2、3または4に記載の二酸化チタン顔料。

【請求項6】 二酸化チタン粒子を下記の一般式(1)で示される有機リン酸エステル化合物群から選択された少なくとも1種の有機リン酸エステル化合物により表面処理する工程を含む、二酸化チタン顔料の製造方法。

【化2】



【一般式(1)中、Xは、基 $\text{O}-(\text{R}')_n\text{R}$ を、YおよびZは、基 $\text{O}-(\text{R}')_n\text{R}$ または基 OH (但し、ナトリウムもしくはカリウムなどのアルカリ金属塩、アンモニウム塩またはアミン塩を含む)を、Rは、炭素数が

8~24のアルキル基、置換アルキル基、アリール基または置換アリール基を、R'は、エチレン基またはプロピレン基を、およびnは、0~10の整数をそれぞれ示す。】

【請求項7】 前記二酸化チタン粒子を、アルミニウム、ケイ素、チタニウム、ジルコニウム、スズ、セリウムからなる群から選択された少なくとも1種の金属の含水酸化物または酸化物により予め表面処理する工程をさらに含む、請求項6に記載の二酸化チタン顔料の製造方法。

10 【請求項8】 水性の膜形成性成分と、

下記の一般式(1)で示される有機リン酸エステル化合物群から選択された少なくとも1種の有機リン酸エステル化合物により表面処理された二酸化チタン粒子を含む二酸化チタン顔料と、を含む水性塗料組成物。

【化3】



【一般式(1)中、Xは、基 $\text{O}-(\text{R}')_n\text{R}$ を、YおよびZは、基 $\text{O}-(\text{R}')_n\text{R}$ または基 OH (但し、ナトリウムもしくはカリウムなどのアルカリ金属塩、アンモニウム塩またはアミン塩を含む)を、Rは、炭素数が8~24のアルキル基、置換アルキル基、アリール基または置換アリール基を、R'は、エチレン基またはプロピレン基を、およびnは、0~10の整数をそれぞれ示す。】

【請求項9】 前記水性の膜形成性成分が、アクリルエマルション、常温硬化型アクリル樹脂、ポリエステル樹脂とメラミン-ホルムアルデヒド樹脂との混合物およびウレタンディスパージョンからなる群から選ばれた少なくとも1種である、請求項8に記載の水性塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、顔料および塗料組成物、特に、二酸化チタン顔料およびそれを含む水性塗料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術とその課題】 建築物の外壁面を塗装するにあたっては、従来から溶剤型塗料が主に用いられている。しかし、溶剤型塗料は、造膜時に溶剤が揮散するため、環境保護などの観点から使用が控えられつつある。従って、建築物などの塗装分野では、溶剤型塗料に代えて、水性塗料の利用が進められている。

【0003】ところが、水性塗料は、環境保護などの点では溶剤型塗料に比べて優れているものの、親水性を有する樹脂を配合することにより水性化を図っているため、一般に耐水性が良好な塗膜を形成するのが困難である。このため、水性塗料について、耐水性に優れた塗膜が形成できるような改良が要望されている。水性塗料に

よる塗膜の耐水性を高める手段としては、通常、水性塗料に含まれる膜形成性成分、即ち樹脂成分を調整することが考えられる。しかし、このような手段によれば、耐水性が良好な塗膜が形成できる場合があるものの、他の塗膜特性、例えば光沢などの塗膜外観を損なう場合が多い。換言すると、樹脂成分の調整では、塗膜の耐水性を高めながら、同時に他の塗膜特性を維持するのは困難である。

【0004】そこで、最近、水性塗料の分野において、膜形成性成分以外の成分、例えば、各種顔料成分を改良することにより、塗膜に種々の特性を付与する試みがなされている。例えば、特開平4-277566号公報には、有機リン酸エステルにより表面処理した二酸化チタン顔料を水性塗料に用いると、塗料中における二酸化チタン顔料の分散性が高まることが示されている。しかし、当該公報に記載の技術によれば、塗膜外観などの改善効果は期待できるが、塗膜の耐水性を改善することはできない。

【0005】本発明の目的は、塗膜の外観特性を損なうことなく、塗膜の耐水性を高めることができる水性塗料を提供することにある。本発明の他の目的は、上記水性塗料用の特定の二酸化チタン顔料を提供することにある。

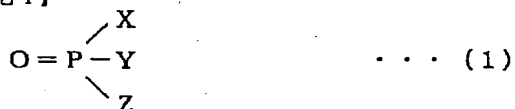
【0006】

【課題を解決するための手段】

【0007】本発明に係る二酸化チタン顔料は、下記の一般式(1)で示される有機リン酸エステル化合物群から選択された少なくとも1種の有機リン酸エステル化合物により表面処理された二酸化チタン粒子を含んでいる。

【0008】

【化4】



【0009】一般式(1)中、Xは、基 $\text{O}-(\text{R}'\text{O})_n\text{R}$ を、並びにYおよびZは、基 $\text{O}-(\text{R}'\text{O})_n\text{R}$ または基 OH （但し、ナトリウムもしくはカリウムなどのアルカリ金属塩、アンモニウム塩またはアミン塩を含む）をそれぞれ示している。

【0010】また、Rは、炭素数が8～24のアルキル基、置換アルキル基、アリール基または置換アリール基を、R'は、エチレン基またはプロピレン基を、およびnは、0～10の整数をそれぞれ示している。

【0011】ここで、表面処理された二酸化チタン粒子の平均粒子径は、通常、0.15～0.4μmである。また、二酸化チタン粒子は、例えば、その重量の0.1～5重量%の一般式(1)で示される有機リン酸エステル化合物により処理されている。その有機リン酸エステル

化合物としては、例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンジノニルフェニルエーテルリン酸、トリ（ポリオキシエチレンアルキルエーテル）リン酸およびそれらの塩からなる群から選択された少なくとも1種が挙げられる。

【0012】なお、二酸化チタン粒子は、例えば、有機リン酸エステル化合物により表面処理される前に予めアルミニウム、ケイ素、チタニウム、ジルコニウム、スズ、セリウムからなる群から選択された少なくとも1種の金属の含水酸化物または酸化物の被膜を有していてもよい。

【0013】本発明に係る二酸化チタン顔料の製造方法は、二酸化チタン粒子を上記一般式(1)で示される有機リン酸エステル化合物群から選択された少なくとも1種の有機リン酸エステル化合物により表面処理する工程を含んでいる。

【0014】この製造方法は、例えば、二酸化チタン粒子をアルミニウム、ケイ素、チタニウム、ジルコニウム、スズ、セリウムからなる群から選択された少なくとも1種の金属の含水酸化物または酸化物により予め表面処理する工程をさらに含んでいてもよい。

【0015】本発明に係る水性塗料組成物は、水性の膜形成性成分と、上記一般式(1)で示される有機リン酸エステル化合物群から選択された少なくとも1種の有機リン酸エステル化合物により表面処理された二酸化チタン粒子を含む二酸化チタン顔料と、を含んでいる。

【0016】ここで、水性の膜形成性成分は、特に限定されないが、例えば、アクリルエマルジョン、常温硬化型アクリル樹脂、ポリエステル樹脂とメラミンホルムアルデヒド樹脂との混合物、ウレタンディスパージョンからなる群から選ばれた少なくとも1種である。

【0017】

【発明の実施の形態】

二酸化チタン顔料

本発明の二酸化チタン顔料で用いられる二酸化チタン粒子は、アナターゼ型結晶構造を有するもの、ルチル型結晶構造を有するもの、或いはこれらの組合わせのいずれでもよい。このような二酸化チタン粒子の平均粒子径は、通常、0.15～0.4μmが好ましく、0.2～0.3μmがより好ましい。平均粒子径が0.15μm未満の場合および0.4μmを超える場合は、隠蔽力や着色力が不十分となり、塗料用二酸化チタン顔料として好ましい粒径から逸脱する。

【0018】上述の二酸化チタン粒子は、公知の種々の方法、例えば、硫酸法や塩素法などにより製造することができる。このうち、硫酸法では、一般に、チタン含有鉱石を硫酸で浸出して硫酸チタン溶液を得、この硫酸チタン溶液を加水分解して二酸化チタンの析出物を得る。そして、この析出物を適当な添加物の存在下で仮焼して所望の結晶構造を有するものを得、これを粉砕、分級し

て表面に種々の金属の含水酸化物または酸化物の被膜を形成する。これにより得られたものを最終的に粉砕して所望の粒径に調整すると、目的とする二酸化チタン粒子が得られる。

【0019】一方、塩素法では、四塩化チタンのようなハロゲン化チタンを高温で気相酸化して粗二酸化チタンを得る。そして、この粗二酸化チタンを粉砕、分級し、表面に種々の金属の含水酸化物または酸化物の被膜を形成する。これにより得られたものを最終的に粉砕して所望の粒径に調整すると、目的とする二酸化チタン粒子が得られる。

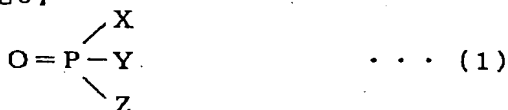
【0020】なお、上述の二酸化チタン粒子は、アルミニウム、ケイ素、チタニウム、ジルコニウム、スズおよびセリウムなどの金属の含水酸化物または酸化物による被膜を少なくとも1種有していてもよい。二酸化チタン粒子がこのような被膜を有する場合は、本発明の二酸化チタン顔料を含む水性塗料により形成される塗膜の耐水性をより高めることができる。

【0021】本発明の二酸化チタン顔料は、上述の二酸化チタン粒子を特定の有機リン酸エステル化合物により処理したものである。ここで、有機リン酸エステル化合物による二酸化チタン粒子の処理とは、二酸化チタン粒子の表面に有機リン酸エステル化合物を付着、担持または被覆させることを意味する。

【0022】本発明で用いられる有機リン酸エステル化合物は、下記の一般式(1)で示されるものである。

【0023】

【化5】



【0024】一般式(1)中、Xは、 $\text{O}-(\text{R}'\text{O})_n\text{R}$ で示される基である。また、YおよびZは、 $\text{O}-(\text{R}'\text{O})_n\text{R}$ で示される基またはOHで示される基(但し、ナトリウムもしくはカリウムなどのアルカリ金属塩、アンモニウム塩またはアミン塩を含む)である。このよう

なX、YおよびZにおいて、Rは、炭素数が8~24のアルキル基、置換アルキル基、アリール基または置換アリール基である。また、R'はエチレン基またはプロピレン基である。さらに、nは0~10の整数である。なお、X、YおよびZは、いずれか2つまたは全てが同一のものであってもよいし、全てが互いに異なるものであってもよい。

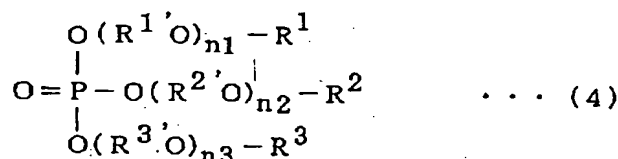
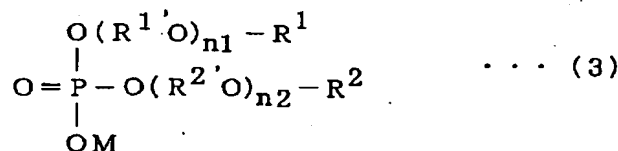
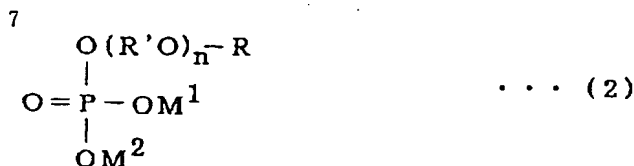
【0025】なお、一般式(1)において、Rの炭素数が8未満の場合或いはnが10を超える場合は、二酸化チタン顔料の疎水性が小さくなるので、水性塗料中での分散性は高まるものの、当該水性塗料による塗膜の耐水性が不十分になる。一方、Rの炭素数が24を超える場合は、二酸化チタン顔料の疎水性が大きくなり、水性塗料中での分散性が低下する。このため、そのような二酸化チタン顔料を含む水性塗料は、塗膜外観、例えば、塗膜の光沢が低下するおそれがある。以上を整理すると、本発明では、Rの炭素数とnの範囲とを上述のように規定しているために、水性塗料中における二酸化チタン顔料の分散性を良好に維持して当該水性塗料が光沢などの外観が良好な塗膜を形成するようにでき、同時に当該水性塗料が耐水性の高い塗膜を形成するようにできることになる。

【0026】このような有機リン酸エステル化合物のうち好ましいものとしては、例えば、下記的一般式(2)~(5)で示されるものが挙げられる。

【0027】なお、一般式(2)~(5)中、R¹、R²およびR³は、上述のRと同様であり、互いに同一であってもよいし、互いに異なってもよい。また、R^{1'}、R^{2'}およびR^{3'}は、上述のR'と同様であり、互いに同一であってもよいし、互いに異なってもよい。さらに、M¹およびM²は、上述のMと同様であり、互いに同一であってもよいし、互いに異なってもよい。さらに、n₁、n₂およびn₃は、上述のnと同様であり、互いに同一であってもよいし、互いに異なってもよい。

【0028】

【化6】



【0029】このような一般式(2)～(5)で示される有機リン酸エステル化合物の具体例としては、(2)で示されるものとしてポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルリン酸およびそのナトリウム塩またはカリウム塩、並びにポリオキシエチレンジノニルフェニルエーテルリン酸およびそのナトリウム塩が、(3)で示されるものとしてジ(ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル)リン酸およびそのナトリウム塩が、(4)で示されるものとしてトリ(ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル)リン酸およびそのナトリウム塩が、

(5)で示されるものとしてトリ-2-エチルヘキシルリン酸がそれぞれ挙げられる。このうち、光沢の良好な塗膜が得られる点、および水によるフクレが生じにくい塗膜が形成できる点で、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンジノニルフェニルエーテルリン酸、トリ(ポリオキシエチレンアルキルエーテル)リン酸およびこれらのナトリウム塩が特に好ましい。

【0030】なお、本発明では、上述の各種有機リン酸エステル化合物が2種以上併用されてもよい。

【0031】本発明の二酸化チタン顔料では、上述の二酸化チタン粒子がその重量の概ね0.1～5重量%、好ましくは0.3～2重量%の上述の有機リン酸エステル化合物により処理されている。有機リン酸エステル化合物の使用量が0.1重量%未満の場合は、本発明が目的とする効果が十分に達成されない。逆に、5重量%を超えると、塗膜の外観を損なうおそれがある等、効果が十分に達成されない。

【0032】次に、上述の二酸化チタン顔料の製造方法について説明する。まず、二酸化チタン粒子を用意する。この二酸化チタン粒子には、所望によりアルミニウム、ケイ素、チタニウム、ジルコニウム、スズおよびセリウムなどの金属の含水酸化物または酸化物を用いて表面処理する。このような含水酸化物または酸化物による表面処理方法としては、通常行なわれている種々の公知の方法を採用することができ、例えば、二酸化チタンの水性スラリー中に、上述の金属の水溶性化合物を添加した後に中和して、上述の金属の含水酸化物を二酸化チタンの粒子表面上に沈殿させ、その後濾過、乾燥する方法を採用することができる。

【0033】次に、二酸化チタン粒子を上述の有機リン酸エステル化合物により処理する。これにより、目的とする本発明の二酸化チタン顔料が得られる。処理方法としては、乾燥した二酸化チタン粒子と有機リン酸エステル化合物とを混合する方法、二酸化チタン粒子に有機リン酸エステル化合物を吹き付ける方法、有機リン酸エステル化合物中に二酸化チタン粒子を浸漬する方法、および流体エネルギー粉碎機を用いる方法などが挙げられる。なお、二酸化チタン粒子と有機リン酸エステル化合物とを混合する方法が採用される場合、混合装置としては、例えば、ヘンシェルミキサー、V型混合機、スクリーコンベヤー、パドルミキサーを用いることができる。また、流体エネルギー粉碎機を用いる場合、流体としては、圧縮空気や加熱蒸気を用いることができる。

【0034】水性塗料組成物

50 本発明の水性塗料組成物は、水性の膜形成性成分と、上

述の二酸化チタン顔料とを必須成分として含んでいる。

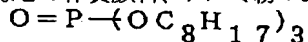
【0035】本発明で用いられる水性の膜形成性成分は、所謂樹脂成分であり、水性塗料の分野で用いられているものであれば、特に限定されずに種々のものを利用することができる。具体的には、アクリルエマルション、酸-エポキシ系などの常温硬化型アクリル樹脂、ポリエステル樹脂とメラミン-ホルムアルデヒド樹脂との混合物およびウレタンディスパージョンなどが挙げられる。このうち、より耐水性の高い塗膜が形成できる点で、酸-エポキシ系の常温硬化型アクリル樹脂エマルシ

ョンおよびウレタンディスパージョンが好ましい。

【0036】なお、上述の膜形成性成分は、2種以上が併用されてもよい。

【0037】本発明の水性塗料組成物において、上述の二酸化チタン顔料の使用量は、通常、水性塗料組成物の使用目的により任意に設定され得る。すなわち、水性塗料組成物を用いて薄膜状の塗膜を形成する場合は、二酸化チタン顔料による十分な隠蔽性を塗膜に付与するために二酸化チタン顔料の使用量を多く設定する必要がある、逆に、水性塗料組成物により厚膜状の塗膜を形成する場合は、二酸化チタン顔料の使用量が少なくても隠蔽性の高い塗膜を形成することができるので、二酸化チタン顔料の使用量を少なく設定することができる。なお、二酸化チタン顔料の使用量は、通常、上述の膜形成性成分100重量部に対して1重量部～500重量部の範囲に設定される。

【0038】本発明の水性塗料組成物には、上述の必須成分以外の成分が含まれていてもよい。他の成分としては、酸化鉄、フタロシアニンブルーなどの着色顔料、炭酸カルシウムや硫酸バリウムなどの体質顔料、アルミ粉*30



【0043】(実施例2) 下記の式(7)で示される有機リン酸エステル化合物と下記の式(8)で示される有機リン酸エステル化合物との50:50混合物。

*やマイカフレークなどの光輝剤などが挙げられる。また、水性塗料組成物は、増粘剤、消泡剤、可塑剤、造膜助剤などの通常用いられる各種添加剤を含んでいてもよい。

【0039】本発明の水性塗料組成物は、上述のように特定の有機リン酸エステル化合物により処理した二酸化チタン顔料を含んでいる。このため、この水性塗料組成物は、膜形成性成分として特別なものを用いなくても二酸化チタン顔料の分散性が良好であり、光沢などの外観が良好な塗膜を形成することができる。また、この塗膜は、上述のリン酸エステル化合物の作用により、耐水性が良好である。

【0040】

【実施例】

実施例1～3 (二酸化チタン顔料の製造)

塩素法により製造された平均粒子径が0.25μmのルチル型二酸化チタン(ジルコニウム化合物をZrO₂として0.6重量%、アルミニウム化合物をAl₂O₃として2.5重量%含有)粒子に下記の有機リン酸エステル化合物を処理した。処理方法としては、乾式処理法を採用した。すなわち、スチームを用いて温度を170℃に保ちながら、ヘンシェルミキサーを用いて二酸化チタン粒子と有機リン酸エステル化合物とを混合した。なお、有機リン酸エステル化合物の使用量は、二酸化チタン粒子の重量の1重量%に設定した。

【0041】(実施例1) 下記の式(6)で示される有機リン酸エステル化合物。

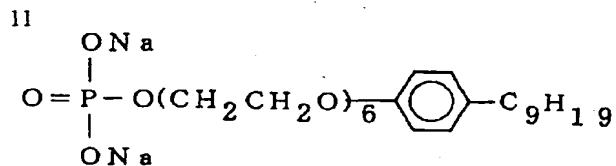
【0042】

【化7】

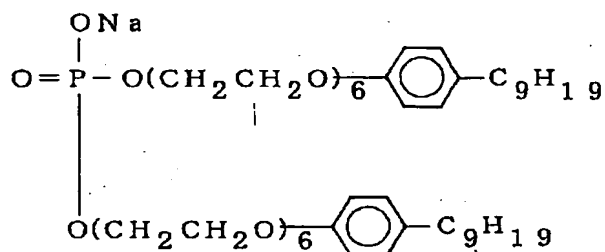


【0044】

【化8】



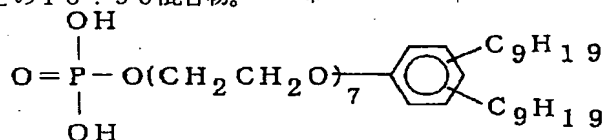
... (7)



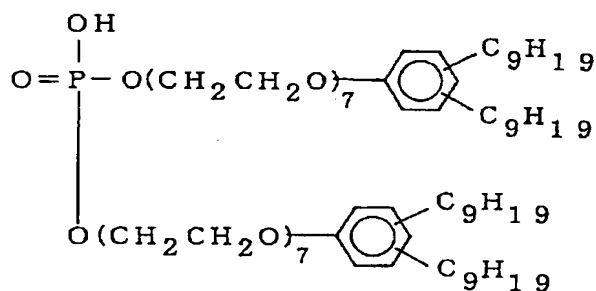
... (8)

【0045】（実施例3）下記の式（9）で示される有機リン酸エステル化合物と下記の式（10）で示される有機リン酸エステル化合物との10：90混合物。 * 【0046】

【化9】



... (9)



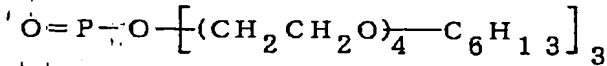
... (10)

【0047】比較例1（二酸化チタン顔料の製造）
有機リン酸エステル化合物として下記の式（11）で示されるものを用いた点を除き、実施例1～3と同様にし

て二酸化チタン顔料を得た。

【0048】

【化10】



... (11)

【0049】実施例4（水性塗料組成物の調製）

実施例2で得られた二酸化チタン顔料250重量部、分散剤（エルフ アトケム ノースアメリカ インコーポレーテッド社製のSMA144.0H）30重量部、イオン交換水50重量部、アンモニア水（濃度＝25％）1重量部、消泡剤（サンノブコ社製のSNデフォーマー315）1重量部、エチレングリコール10重量部および3％のヒドロキシエチルセルロース水溶液5重量部を配合し、サンドグラインドミルを用いて混合、分散して顔料ペーストを調製した。

【0050】得られた顔料ペーストにアクリルエマルション（ロームアンドハース社製のプライマールAC-61）600重量部、テキサノール20重量部および3％ヒドロキシエチルセルロース水溶液10重量部を混合し、水性塗料組成物を得た。

【0051】実施例5（水性塗料組成物の調製）
二酸化チタン顔料として実施例3で得られたものを用いた点を除き、実施例4と同様にして水性塗料組成物を得た。

【0052】比較例2（水性塗料組成物の調製）
二酸化チタン顔料として有機リン酸エステル化合物による処理がされていないものを用いた点を除き、実施例4と同様にして水性塗料組成物を得た。

【0053】実施例6（水性塗料組成物の調製）
（工程1）温度調節器、いかり型攪拌器、還流冷却器、温度計、窒素導入管および滴下ロートを備えた反応容器にブチルセロソルブ60重量部を仕込み、125℃に昇温した。これに、下記の組成の混合物を3時間かけて徐々に滴下して反応させ、滴下終了後、125℃で30分間維持した。その後、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート1重量部とブチルセロソルブ10重量部との混合物を30分かけて滴下し、125℃に1時間維持して反応を行った。

【0054】（混合物の組成）

スチレン	30重量部
アクリル酸エチル	10重量部
アクリル酸ブチル	18重量部
メタクリル酸メチル	35重量部
メタクリル酸	7重量部
t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート	4重量部

【0055】反応終了後、反応生成物に25％アンモニア水6重量部およびイオン交換水69重量部を加え、カルボキシル基含有共重合体樹脂水溶液250重量部を得た。この共重合体樹脂水溶液は、不揮発分濃度が40重

量％、平均分子量が15,000、固形分換算で酸価が45mg KOH/gの透明な溶液であった。

【0056】（工程2）温度調節器、いかり型攪拌器、還流冷却器、温度計および窒素導入管を備えた反応容器に、イオン交換水80重量部とノニオン系乳化剤（花王株式会社製のエマルゲン950）2重量部とを加えて70℃に加温した。そして、この状態で下記の組成を有する混合物からなる乳化液の5重量％と過硫酸カリウム0.5重量部とをイオン交換水4重量部に溶解したものを添加した。

【0057】（混合物の組成）

スチレン	30重量部
アクリル酸ブチル	27重量部
アクリル酸2-エチルヘキシル	15重量部
メタクリル酸メチル	20重量部
アクリル酸	3重量部
グリシジルメタクリレート	5重量部
n-ドデシルメルカプタン	0.5重量部
乳化剤（エマルゲン950）	2重量部
イオン交換水	14重量部

【0058】次に、上述の乳化液の残りを滴下ロートを用いて滴下して反応させ、0.5時間の完結反応を行った。冷却後、これにアンモニア水（濃度＝25％）2重量部を添加したところ、濃度が50重量％、pHが8.5、エポキシ当量が2840、重量平均分子量が50,000の共重合体樹脂水分散体が得られた。

【0059】（工程3）工程1で得られた共重合体樹脂水溶液250重量部、エチレングリコール10重量部、イオン交換水50重量部、アンモニア水（濃度＝25％）1重量部、消泡剤（サンノブコ社製のSNデフォーマー315）2重量部、実施例1で得られた二酸化チタン顔料240重量部およびイオン交換水を配合し、サンドグラインドミルを用いて混合、分散して不揮発分濃度が61重量％の顔料ペーストを調製した。

【0060】得られた顔料ペーストに工程2で得られた樹脂水分散体553重量部、テキサノール20重量部および3％のヒドロキシエチルセルロース水溶液10重量部を混合して水性塗料組成物を調製した。この塗料の顔料重量濃度（PWC）は44重量％であった。

【0061】実施例7（水性塗料組成物の調製）

二酸化チタン顔料として実施例2で得られたものを用いた点を除き、実施例6と同様にして水性塗料組成物を調製した。

【0062】比較例3（水性塗料組成物の調製）

二酸化チタン顔料として比較例1で得られたものを用い

た点を除き、実施例6と同様にして水性塗料組成物を調製した。

【0063】比較例4（水性塗料組成物の調製）

二酸化チタン顔料として有機リン酸エステル化合物による処理がされていないものを用いた点を除き、実施例6と同様にして水性塗料組成物を調製した。

【0064】実施例8（水性塗料組成物の調製）

加熱装置、攪拌器、窒素導入管および分留塔を有する反応容器を用意し、これにヤシ油155重量部、トリメチロールプロパン249重量部およびジブチルスズオキサイド1.7重量部を仕込み、乾燥窒素下で加熱を開始して原料を融解させた。そして、210℃まで徐々に昇温し、エステル交換させて冷却した。次に、イソフタル酸289重量部、アジピン酸64重量部およびネオペンチルグリコール52重量部を加え、220℃まで徐々に昇温して脱水エステル化反応を実施した。樹脂酸価が10になるまで脱水エステル化した後、150℃まで冷却して無水トリメリット酸40重量部を加え、樹脂酸価が40になるまでさらに反応させた。さらに、140℃まで冷却し、ε-カプロラク톤を加えて1時間反応させて反応を終了させた。

【0065】こうして得られたポリエステル樹脂に芳香族炭化水素溶剤（エッソ化学株式会社製のソルベッソ#150）75重量部およびブチルセロソルブ75重量部を加え、樹脂固形分が84重量%のポリエステル樹脂ワニスを得た。得られたポリエステル樹脂は、水酸基価が135、酸価が35、数平均分子量が2,910（ポリスチレン換算）であった。

【0066】次に、得られたポリエステル樹脂ワニス100重量部にジメチルエタノールアミン4.7重量部（カルボキシル基総量の1.0当量）を加えて混合したものに、イオン交換水105.3重量部を加えて水性ポリエステル樹脂ワニスを得た。この水性ポリエステル樹脂ワニスは、良好な水分散性を示し、固形分が40重量%であった。

【0067】得られた水性ポリエステル樹脂ワニス250重量部、イオン交換水50重量部、消泡剤（サンノブコ社製のSNデフォーマー315）2重量部および実施例2で得られた二酸化チタン顔料280重量部を配合し、サンドグラインドミルを用いて混合、分散して顔料ペーストを調製した。

【0068】この顔料ペーストに、先に得られた水性ポリエステル樹脂ワニス100重量部とメラミンホルムアルデヒド樹脂（三井サイテック社製のサイメル303：固形分=100重量%）60重量部とを配合し、固形分重量比を70/30に設定した。さらに、消泡剤（サンノブコ社製のSNデフォーマー315）2重量部と触媒としてのp-トルエンスルホン酸3.7重量部とを添加し、PWCが58重量%の水性塗料組成物を得た。

【0069】比較例5（水性塗料組成物の調製）

二酸化チタン顔料として有機リン酸エステル化合物による処理がされていないものを用いた点を除き、実施例8と同様にして水性塗料組成物を調製した。

【0070】実施例9（水性塗料組成物の調製）

実施例2で得られた二酸化チタン顔料240重量部、分散剤（エルフ アトケム ノースアメリカ インコーポレーテッド社製のSMA1440H）25重量部、ポリウレタン樹脂（ゼネカ社製のネオレッツR-960）200重量部、イオン交換水50重量部、アンモニア水（濃度=25%）1重量部、消泡剤（サンノブコ社製のSNデフォーマー315）1重量部および3%のヒドロキシエチルセルロース水溶液5重量部を配合し、サンドグラインドミルを用いて混合、分散を行って顔料ペーストを調製した。

【0071】得られた顔料ペーストにポリウレタン樹脂（ゼネカ社製のネオレッツR-960）530重量部、テキサノール10重量部、3%のヒドロキシエチルセルロース水溶液10重量部および水34重量部を混合してPWCが52重量%の水性塗料組成物を得た。

【0072】比較例6（水性塗料組成物の調製）

二酸化チタン顔料として有機リン酸エステル化合物による処理がされていないものを用いた点を除き、実施例9と同様にして水性塗料組成物を調製した。

【0073】評価

実施例4～9および比較例2～6で得られた水性塗料組成物を用いて塗膜を形成し、その塗膜の光沢および耐温水性を調べた。塗膜は、水性塗料組成物をJIS R 3202に規定するガラス板（縦10cm、横15cm、厚さ0.2cm）上に150μmのフィルムアプリーケーターを用いて塗布し、室温で7日間乾燥（実施例4, 5, 6, 7, 9および比較例2, 3, 4, 6）もしくは140℃で20分間熱風式乾燥機で乾燥させて（実施例8および比較例5）試験片を作成することにより形成した。試験方法は下記の通りである。結果を表1に示す。

【0074】（光沢）JIS K 5400の7.6の鏡面光沢度により、60度と20度の場合を測定した。

【0075】（耐温水性）試験片を40℃の脱イオン水に浸漬して24時間後に取り出し、室温で24時間乾燥した後の塗膜のフクレと60度光沢保持率とを評価した。評価の基準は次の通りである。

【0076】フクレ

◎：全くフクレがない。
○：小さなフクレが点在する。
△：小さなフクレが全面にある。
×：大きなフクレがある。

【0077】光沢保持率

○：70%以上。
△：30%以上70%未満。

×: 30%未満。

なお、光沢保持率(%)は、(浸漬後の60度光沢値/浸漬前の60度光沢値)×100により算出した値である。

【0078】

【表1】

表 1

		光 沢		耐 塩 水 性	
		60度	20度	フクレ	光沢保持率
実 施 例	4	81	36	○	○
	5	78	35	○	○
	6	90	60	○	○
例	7	85	58	◎	○
	8	90	70	○	○
	9	71	32	◎	○
比 較 例	2	70	25	△	×
	3	77	46	△	×
	4	75	45	×	×
例	5	90	60	△	×
	6	59	15	○	△

20

*

* 【0079】

【発明の効果】本発明に係る二酸化チタン顔料は、二酸化チタン粒子を特定の有機リン酸エステル化合物により処理して得られたものであるため、水性塗料に用いられると、塗膜の外観特性を損なうことなく塗膜の耐水性を高めることができる。

【0080】また、本発明に係る二酸化チタン顔料の製造方法によれば、水性塗料に用いられた際に、塗膜の外観特性を損なうことなく塗膜の耐水性を高めることができる二酸化チタン顔料を製造することができる。

【0081】さらに、本発明に係る水性塗料組成物は、上述の二酸化チタン顔料を含んでいるため、光沢などの外観特性が良好であり、しかも耐水性が高い塗膜を形成することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
C09D 175/04

識別記号 庁内整理番号
PHW

F I

C09D 175/04

技術表示箇所

PHW

(72)発明者 藤村 猛
三重県四日市市笹川9丁目15の20 109棟
406号

(72)発明者 久井 常敬
大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ
イント株式会社内

(72)発明者 橋垣 和香
大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ
イント株式会社内

(72)発明者 橘 佳樹
大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ
イント株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.